

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年 9月10日

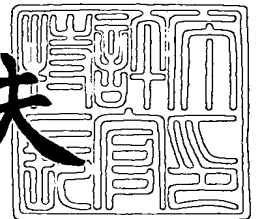
出願番号  
Application Number: 特願2002-263570  
[ST. 10/C]: [JP 2002-263570]

出願人  
Applicant(s): 株式会社日立製作所  
日立マクセル株式会社

2003年 7月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3058774

**【書類名】** 特許願

**【整理番号】** H02013351A

**【あて先】** 特許庁長官 殿

**【国際特許分類】** G11B 7/24

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目 2 8 0 番地 株式会社日立製作所中央研究所内

**【氏名】** 宮本 真

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目 2 8 0 番地 株式会社日立製作所中央研究所内

**【氏名】** 安齋 由美子

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内

**【氏名】** 梅澤 和代

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内

**【氏名】** 柏倉 章

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内

**【氏名】** 田村 礼仁

**【特許出願人】**

**【識別番号】** 000005108

**【氏名又は名称】** 株式会社 日立製作所

## 【特許出願人】

【識別番号】 000005810

【氏名又は名称】 日立マクセル株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100075096

【弁理士】

【氏名又は名称】 作田 康夫

【電話番号】 03-3212-1111

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013088

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 情報記録媒体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板と、レーザービームの照射による、相変化反応により情報の記録が行われ、複数回書換え可能な記録層を備え、上記レーザービームを相対的に走査するより情報の記録が行われる情報記録媒体であって、上記記録層材料がBi、GeおよびTeから成り、その組成比が、Bi、Ge、Teを頂点とする三角組成図上の以下の各点により囲まれた範囲である組成の記録層を備えることを特徴とした情報記録媒体。

B3 (Bi<sub>3</sub>, Ge<sub>46</sub>, Te<sub>51</sub>)

C3 (Bi<sub>4</sub>, Ge<sub>46</sub>, Te<sub>50</sub>)

D3 (Bi<sub>5</sub>, Ge<sub>46</sub>, Te<sub>49</sub>)

D5 (Bi<sub>10</sub>, Ge<sub>42</sub>, Te<sub>48</sub>)

C5 (Bi<sub>10</sub>, Ge<sub>41</sub>, Te<sub>49</sub>)

B5 (Bi<sub>7</sub>, Ge<sub>41</sub>, Te<sub>52</sub>)

【請求項 2】

基板と、レーザービームの照射による、相変化反応により情報の記録が行われ、複数回書換え可能な記録層を備え、上記レーザービームをある線速度で相対的に走査するより情報の記録が行われる情報記録媒体であって、上記記録層材料がBi、GeおよびTeから成り、その組成比が、Bi、Ge、Teを頂点とする三角組成図上の以下の各点により囲まれた範囲である組成の記録層を備え、かつ複数の線速度で、情報記録がなされることが可能なことを特徴とした情報記録媒体。

B2 (Bi<sub>2</sub>, Ge<sub>47</sub>, Te<sub>51</sub>)

C2 (Bi<sub>3</sub>, Ge<sub>47</sub>, Te<sub>50</sub>)

D2 (Bi<sub>4</sub>, Ge<sub>47</sub>, Te<sub>49</sub>)

D6 (Bi<sub>16</sub>, Ge<sub>37</sub>, Te<sub>47</sub>)

C8 (Bi<sub>30</sub>, Ge<sub>22</sub>, Te<sub>48</sub>)

B 7 ( B i 1 9 , G e 2 6 , T e 5 5 )

【請求項 3】

請求項 2 に記載の情報記録媒体であって、少なくとも複数の線速度における情報記録に対応するための情報が記録されていることを特徴とした情報記録媒体。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の情報記録媒体であって、情報記録媒体の形状が円盤状であり、記録可能最内半径を  $R_{min}$ 、記録可能最外半径を  $R_{max}$ 、記録可能最低線速度を  $V_{min}$ 、記録可能最高線速度を  $V_{max}$  とした場合、 $V_{max}/V_{min} \geq R_{max}/R_{min}$  の関係を満足することを特徴とした情報記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エネルギービームの照射により情報の記録が行われる情報記録媒体に係り、特に、DVD-RAM、DVD-RW、DVD+RW等の赤色レーザー対応の光ディスク、Blu-ray等の青色レーザー対応の相変化光ディスクに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、DVD-ROM、DVD-Video等の再生専用型光ディスク市場が拡大している。また、DVD-RAMやDVD-RW、DVD+RWといった書き換え可能なDVDが市場投入され、コンピュータ用バックアップ媒体、VTRに代わる映像記録媒体として、市場が急拡大しつつある。さらに、ここ数年、記録型DVDに対する転送レート、アクセススピード向上に対する市場の要求が増大してきている。

DVD-RAM、DVD-RW等の記録消去可能な記録型DVD媒体では、相変化記録方式が採用されている。相変化記録方式では、基本的に「0」と「1」の情報を結晶とアモルファスに対応させ記録を行っている。また、結晶とアモルファスの屈折率が異なるため、結晶に変化させた部分とアモルファスに変化させた部分の反射率の差が最大になるように、各層の屈折率、膜厚を設計している。こ

の結晶化した部分とアモルファス化した部分にレーザービームを照射し、反射光を再生することにより記録された「0」と「1」を検出できる。

#### 【0003】

また、所定の位置をアモルファスにする（通常、この動作を「記録」と呼ぶ）ためには、比較的高パワーのレーザービームを照射することにより、記録層の温度が記録層材料の融点以上になるように加熱し、所定の位置を結晶にする（通常、この動作を「消去」と呼ぶ）ためには、比較的低パワーのレーザービームを照射することにより、記録層の温度が記録層材料の融点以下の結晶化温度付近になるように加熱する。こうする事により、アモルファス状態と結晶状態を可逆的に変化させることができる。

#### 【0004】

記録型DVDが転送レート向上に対する要求にこたえるためには、媒体の回転数を上げ、短時間で記録消去を行う方法が一般的である。この際、問題となるのは媒体に情報をオーバーライトする際の記録消去特性である。以下に詳細に以上の問題を説明する。

#### 【0005】

ある所定の位置をアモルファスから結晶に変化させることを考える。媒体の回転数を上げた場合、レーザービームと上記所定の位置を通過する時間が短くなり、同時に、所定の位置が結晶化温度に保持される時間も短くなる。結晶化温度に保持される時間が短じかすぎると、十分に結晶成長することができないため、アモルファスが残ってしまうのである。これが、再生信号に反映され、再生信号品質が劣化するのである。

#### 【0006】

この問題を解決するための方法として、従来一般的に使用されているGe-Sb-Te系相変化記録材料にSnを添加した材料を使用する方法が知られている。たとえば、特開2001-322357では、記録材料としてGe-Sn-Sb-Te系材料に、Ag, Al, Cr, Mn等の金属を添加した材料を使用することにより、高密度記録が可能で、繰り返し書換え性能に優れ、結晶化感度の経時劣化が少ない情報記録媒体が得られるとしている。特開平2-14289にも

、Ge-Sn-Sn-Te系の記録膜材料の記述がある。

#### 【0007】

また、特開昭62-209741にはBi-Ge-Te系相変化記録材料に関する記述があり、実用的な組成範囲が規定されている。また、特開昭62-73439、特開平1-220236にはBi-Ge-Se-Te系相変化記録材料、さらに、特開平1-287836にはBi-Ge-Sb-Te系相変化記録材料の実用的な範囲が規定されている。

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

相変化記録方式を採用した光ディスクに情報を記録する際には、通常、CLV (Constant Linear Velocity: 一定線速度) 方式により光ディスクの回転数を制御する。すなわち、レーザービームと光ディスクの相対速度が常に一定となるような制御方法である。これに対して、CAV (Constant Angular Velocity: 一定角速度) 方式は光ディスクを回転させる際の、角速度を一定にして回転を制御する方式である。

#### 【0009】

CLV方式の特徴は、①記録再生時のデータ転送レートが常に一定のため、信号処理回路を極めて簡素化できる、②レーザービームと光ディスクの相対速度を常に一定にできるため、記録消去時の記録層の温度履歴を一定にでき、そのため、情報記録媒体に対する負荷が小さい。③レーザービームを光ディスクの半径方向に動かした場合、半径位置の応じて、モーターの回転数を制御しなおす必要がある。このため、アクセス速度が大幅に低下する。

#### 【0010】

CAV方式の特徴は、①記録再生時のデータ転送レートが半径位置により異なるため、信号処理回路が増大する、②レーザービームと光ディスクの相対速度が、半径位置により異なるため、記録消去時の記録層の温度履歴が半径位置に大きく依存し、特別な構成の光ディスクが必要となる、③レーザービームを光ディスクの半径方向に動かした場合、半径位置の応じて、モーターの回転数を制御しなおす必要がないため、高速アクセスが可能となる。

## 【0011】

発明者らは、前記従来例で開示されているBi-Ge-Te系相変化記録層材料を使用することにより、現在、開発を行っているディスク線速度が $20\text{ m/s}$ を超えるような高速記録においても、極めて良好な記録再生特性を実現できることを明らかにした。

しかしながら、前記従来例では、CAV記録を行う際の問題点を十分に考慮していないため、Bi-Ge-Te系相記録層材料の組成によっては、CAV記録を行う場合に、情報記録媒体の内周部において、記録された情報から再生される再生信号品質が大幅に劣化するという問題が発生した。（課題1）

また、発明者らは上記従来例のBi-Ge-Te系相相変化記録材料を使用した場合、その組成によっては、1000回以上の多数回記録を行った場合、内周部においてのみ、再生信号が大幅に劣化するという問題を明らかにした。（課題2）

また、発明者らは上記従来例のBi-Ge-Te系相変化記録材料を使用した場合、その組成によっては、内周部において記録された記録マーク（非晶質マーク）と外周部において記録された記録マークの長期保存に対する保存寿命が異なり、外周部の記録マークの長期保存寿命を改善しようとする、内周部に記録された記録マークの保存寿命が悪化し、反対に内周部の記録マークの長期保存寿命を改善しようとする、外周部の記録マークの保存寿命が悪化する関係があることを明らかにした。（課題3）

また、発明者らは上記従来例のBi-Ge-Te系相変化記録材料を使用した場合、その組成によっては、内周部においてのみ、記録マークを記録すると隣接トラックに記録されたマークの一部が結晶化してしまうという現象（いわゆる、クロスイレーズ）が発生してしまうことを明らかにした。（課題4）

また、光ディスクのような可換型情報記録媒体にとって、様々な情報記録装置に対する互換性は極めて重要である。例えばDVD-RAM媒体を例にとると、既にCLV回転制御による2倍速記録（転送レート： $22\text{ Mbps}$ ）に対応したDVD-RAMドライブが市場に存在する。このため、上記したCAV記録（ $22 \sim 55\text{ Mbps}$ ）用DVD-RAM媒体の2倍速CLV対応ドライブによる記



録再生を保証することは消費者の利益のためには欠かせないことである。また、2倍速CLV対応ドライブにより記録されたCAV対応DVD-RAM媒体に対する、CAV対応ドライブによる記録再生を保障することは、当然のことながら非常に重要なことである。（発明者らは上記互換性に必要な性能をクロススピード性能と名づけた。）

ここで、発明者らは発明者らが開発したCAV対応DVD-RAM媒体のクロススピード性能を鋭意調査した結果、CAV回転制御により情報が記録された情報記録媒体に、CLV回転制御によって情報を再記録した際、あるいはCLV回転制御により記録された情報記録媒体に、CAV回転制御により情報を再記録した際に、記録層材料の組成によっては、以下に示す三つの問題が発生することを明らかにした。

クロススピードオーバーライト性能の悪化（課題5）

クロススピードクロストーク性能の悪化（課題6）

クロススピードクロスイレーズの悪化（課題7）

これらの課題は、同一媒体の同一半径に、高速で記録された記録マークと比較的低速で記録された記録マークが混在して存在することに起因している。

#### 【0012】

なお、CAV記録対応情報記録媒体は最内周部の線速度から最外周部の線速度まで広い線速度領域で記録再生が可能であるため、例えばCAV記録以外にも消費者の用途に応じて様々な使用方法が可能となる。例えば、内周部においても外周部相当の線速度になるように回転させることにより、アクセススピードは遅くなるが、媒体への平均転送レートは格段に向上する。また、同じ情報記録媒体に対して、再びCAV記録を行うようなことも考えられる。このような場合にも、内周部には外周部相当の高速記録された記録マークと内周部相当の低速記録された記録マークは混在することとなるため、上記クロススピード性能が重要となる。また、用途によっては、CAV記録とCLV記録の両方のメリットを取り入れ、光ヘッドの半径移動に伴う回転数変化が比較的大きい内周部では、通常よりも高速回転させたCAV方式で回転させ（例えば通常のCAV記録回転数の2倍程度。）、外周部では、高速CLV記録再生を行うという使用方法（いわゆるパー

シャルCAV方式) も考えられる。この場合においても、同一媒体に対して異なった回転制御により再記録する場合、様々な線速度で記録されたマークが存在することになるため、上記クロススピード性能がきわめて重要となる。

### 【0013】

したがって、本発明の目的は、以上詳細に説明した以下の課題をすべて解決可能な情報記録媒体を提供することにある。

課題1：CAV記録時の最内周部の信号劣化

課題2：CAV記録時の最内周部における多数回書換え性能の劣化

課題3：CAV記録時の最内周部と最外周部の保存寿命劣化

課題4：CAV記録時の最内周部におけるクロスイレーズ性能の悪化

課題5：クロススピードオーバーライト性能の悪化

課題6：クロススピードクロストーク性能の悪化

課題7：クロススピードクロスイレーズ性能の悪化

### 【0014】

#### 【課題を解決するための手段】

課題を解決するための手段を説明するために、まず、はじめに、上記7つの課題をさらに整理して詳細に説明する。発明者らが実験を行い、その実験データを解析したところ、上記7つの課題は大きく四つの原因により引き起こされていることがわかった。すなわち、課題1、4、5、6、7は共通の原因（原因1：低線速記録時の記録マークの再結晶化）により引き起こされており、さらに課題2は別の原因（原因2：低線速記録を繰り返し行うことによる、記録層材料の偏析）により引き起こされていた。さらに課題3は二つの原因（原因3：記録マークのアモルファス状態の経時変化、原因4：記録マークの長期保存による結晶化）により引き起こされていた。以下に詳細に原因1、原因2、原因3、原因4と各課題の関係を説明し、その後、課題を解決するための手段を示す。

原因1：低線速記録時の記録マークの再結晶化

再結晶化とはレーザービームにより記録層材料を融点以上に加熱した直後の冷却過程で、溶融領域外縁から結晶成長が起こり、記録マークのサイズを小さくしてしまう現象（シュリンク）である。この現象は、記録層材料の結晶化速度を低下

させることにより、解決するため、現在、実用化されているCLV記録方式の相変化光ディスクでは問題となっていない。しかしながら、CAV記録を行う場合、内周部の再結晶化を抑制できる程度に記録層材料の結晶化速度を低下させた場合、外周部において記録マークの消去が不可能となり、再生信号品質を劣化させるという問題が発生するのである。

#### 【0015】

再結晶化による記録マークのシュリンクが大きすぎる場合、課題1にあるように再生信号劣化が発生する。これは記録マークのシュリンクによって再生信号振幅が低下すること、再結晶化した部分の結晶サイズは正常に結晶化された部分と結晶粒径が異なることに起因する反射率分散がノイズを発生することによる。また、再生信号振幅を向上させるため、レーザーパワーを高め、幅広い領域を熔融させることも可能であるが、この場合、隣接トラックの記録マークを消去してしまうという問題が発生するのである（課題4）。高線速記録時には記録層熔融後の熔融領域の冷却速度が速くなるため、再結晶化は引き起こされないため、この問題は発生しないが、記録されたマークのサイズが大きいため、隣接トラックに低速記録がなされた場合、より一層、クロスレイズの問題が深刻となる（課題5）。また、あるトラックに低速記録を行い、その隣接トラックに高速記録を行った場合に、隣接トラックに記録された記録マークの幅が大きく異なるため、隣接トラックからの再生信号の漏れこみ（クロストーク）が発生しやすくなる（課題6）。さらに、低速記録された記録マークの上に高速記録を行った場合、高速に記録するために引き起こされる記録マークの消去不足と、すでに記録されている低速記録によるノイズが二重に再生信号を劣化させるためオーバーライト性能が大幅に劣化する（課題7）。以上のように課題1、4、5、6、7は低速記録時の再結晶化によって引き起こされているのである。

原因2：低線速記録を繰り返し行うことによる、記録層材料の偏析

発明者らはCAV記録対応のDVD-RAM媒体用にBi-Ge-Te系材料を使用した際、最外周部の線速度に相当する高速記録（転送レート：55Mbps、線速度20.5m/s）を行った際には10万回の繰り返し記録を行っても全く再生信号劣化が発生しないにもかかわらず、最内周相当の線速度に相当する低

速記録（転送レート 22 Mbps、線速度 8.2 M/s）を行うと、わずか 1000 回程度の繰り返し記録を行うと、再生信号が大幅に劣化するという現象を明らかにした。この繰り返し書換え耐性の相違は、低速記録時と高速記録時のレーザービーム照射時間の違いからだけでは説明できないほどの大きさである。この現象を詳細に調べた結果、最内周部の線速度に相当する記録速度で記録した場合、繰り返し記録に伴い、再結晶化量が徐々に増大していることがわかった。これは、再結晶化領域の結晶化速度が繰り返し記録により、徐々に増大していることに起因していると考えられる。

#### 原因 3：記録マークのアモルファス状態の経時変化

最外周部相当の高速記録を行うと、記録マークの結晶化速度が長期保存に伴い徐々に低下し、最悪の場合、ほとんど、結晶化しなくなるという現象が発生する。この原因は長期保存により、記録マークのアモルファス状態が徐々に変化し、より安定なアモルファス状態に変化するためと考えられる。このように、複数のアモルファス状態が存在する理由は、明らかになっていないが、おそらく、熔融前の記録膜内に複数の結晶状態が存在し、その結晶状態が熔融後にも反映され、様々なアモルファス状態が分散して存在しているからと考えられる。この結果、アモルファスの結晶化速度が経時変化し、徐々に結晶化速度が低下していくのであろう。

#### 原因 4：記録マークの長期保存による結晶化

原因 3 で述べた現象とは反対に、最内周相当の低速記録を行った場合、長期保存により、記録マークが徐々に結晶化されてしまうという問題が発生する。この原因は、記録層材料の結晶化温度が低すぎ、かつ、アモルファスから結晶に変化する際の活性化エネルギーが小さいことに起因しているものと考えられる。また、低速記録時には熔融領域の冷却速度が小さいことから、冷却過程において、結晶核が生成されているからと考えられる。

以上の詳細に説明したように、課題 1、2、4、5、6、7 は原因 1、2 により引き起こされており、原因 1、2 とともに再結晶化を抑制することにより解決可能となるものである。また、課題 3 を解決するためには記録マーク内のアモルファス状態が複数存在しないことが重要であり、かつ、記録層材料の結晶化温度が高

く、さらにアモルファスが結晶化する際の活性化エネルギーが大きいことが重要である。

従来例（特開昭62-209741）にもあるように、Bi-Ge-Te系相変化材料の、実用的な組成範囲はBi, Ge, Teを頂点とする三角組成図のGeTeとBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>を結ぶ領域に存在するが、発明者らはGeTeとBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>を結ぶ線上よりもGeが過剰に添加された領域が、高速記録、特にCAV記録に適していることを実験的に明らかにした。

このメカニズムを説明するための発明者らの仮説は以下の通りである。すなわち、Bi-Ge-Te系材料には、現在までに明らかになっている範囲では、GeTe、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>Te<sub>6</sub>、Bi<sub>2</sub>GeTe<sub>4</sub>、Bi<sub>4</sub>GeTe<sub>7</sub>の化合物が存在する。記録層の溶融直後に再結晶化が起こる場合、その組成によって異なるが、以上の化合物、およびBi, Ge, Teのうち融点が高いものから順に溶融領域外縁部から再結晶化するものと考えられる。以下に、これらの物質を融点が高い順に並べると以下のようになる。

Ge: 約937℃

GeTe: 約725℃

Bi<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>Te<sub>6</sub>: 約650℃

Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>: 約590℃

Bi<sub>2</sub>GeTe<sub>4</sub>: 約584℃

Bi<sub>4</sub>GeTe<sub>7</sub>: 約564℃

Te: 約450℃

Bi: 約271℃

以上のようにGeの融点が高いため、Bi, Ge, Teを頂点とする三角組成図のGeTeとBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>を結ぶ線上よりも、Geを過剰に添加することによって、溶融領域の外縁部にGeが偏析しやすくなるものと考えられる。もし、溶融領域の外縁部にGeが過剰に存在すると、溶融領域の外縁部の結晶化速度が遅くなり、結果的に外縁部からの再結晶化を抑制できる。これにより、低速記録時においても再結晶化が発生せず、この結果、上記課題1, 2, 4, 5, 6, 7を解決できるのである。これと同時にトラック中心付近では結晶化速度が高速

となり、高速記録時においても良好な消去性能が得られるのである。しかしながら、過剰なGe原子の数が多すぎると結晶化速度が低下してしまい、外周部の記録速度に相当するような高速記録は不可能となるため適度に過剰なGeを添加することが重要である。

#### 【0016】

また、課題3を解決するためには記録マーク内のアモルファス状態が複数存在しないことが重要であり、かつ、記録層材料の結晶化温度が高く、さらにアモルファスが結晶化する際の活性化エネルギーが大きいことが重要である。発明者らはBi, Ge, Teを頂点とする三角組成図のGe<sub>50</sub>Te<sub>50</sub>付近では上記条件を満足することを明らかにした。これは、従来例にもあるようにGeTeの結晶化温度が200℃程度と高く、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>に近づくに従って、結晶化温度が低下することに原因の一つである。また、発明者らは実験的にGe<sub>50</sub>Te<sub>50</sub>付近では長期保存後においても、アモルファスの状態が変化しにくく、良好な消去特性が得られることを明らかにした。しかしながら、GeTe量が多すぎると結晶化速度が低下し、外周部の記録速度に相当するような高速記録は不可能となる。また、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>量が多すぎると、結晶化温度が低下するため保存寿命が悪化する。したがって、最適な組成はGe<sub>50</sub>Te<sub>50</sub>近傍であり、かつ適当な量のBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>を添加した組成が良い。しかも、過剰なGeが存在する領域である。

したがって、上記課題を解決するためには以下に示した情報記録媒体を用いればよい。

(1) 基板と、レーザービームの照射による、相変化反応により情報の記録が行われ、複数回書換え可能な記録層を備え、上記レーザービームを相対的に走査するより情報の記録が行われる情報記録媒体であって、上記記録層材料がBi, GeおよびTeから成り、その組成比が、Bi, Ge, Teを頂点とする三角組成図上の以下の各点により囲まれた範囲である組成の記録層を備えることを特徴とした情報記録媒体。

B3 (Bi<sub>3</sub>, Ge<sub>46</sub>, Te<sub>51</sub>)

C3 (Bi<sub>4</sub>, Ge<sub>46</sub>, Te<sub>50</sub>)

D3 (Bi<sub>5</sub>, Ge<sub>46</sub>, Te<sub>49</sub>)

D5 (Bi<sub>10</sub>, Ge<sub>42</sub>, Te<sub>48</sub>)

C5 (Bi<sub>10</sub>, Ge<sub>41</sub>, Te<sub>49</sub>)

B5 (Bi<sub>7</sub>, Ge<sub>41</sub>, Te<sub>52</sub>)

(2) 基板と、レーザービームの照射による、相変化反応により情報の記録が行われ、複数回書換え可能な記録層を備え、上記レーザービームをある線速度で相対的に走査するより情報の記録が行われる情報記録媒体であって、上記記録層材料がBi、GeおよびTeから成り、その組成比が、Bi、Ge、Teを頂点とする三角組成図上の以下の各点により囲まれた範囲である組成の記録層を備え、かつ複数の線速度で、情報記録がなされることが可能なことを特徴とした情報記録媒体。

B2 (Bi<sub>2</sub>, Ge<sub>47</sub>, Te<sub>51</sub>)

C2 (Bi<sub>3</sub>, Ge<sub>47</sub>, Te<sub>50</sub>)

D2 (Bi<sub>4</sub>, Ge<sub>47</sub>, Te<sub>49</sub>)

D6 (Bi<sub>16</sub>, Ge<sub>37</sub>, Te<sub>47</sub>)

C8 (Bi<sub>30</sub>, Ge<sub>22</sub>, Te<sub>48</sub>)

B7 (Bi<sub>19</sub>, Ge<sub>26</sub>, Te<sub>55</sub>)

また、本発明の情報記録媒体に使用されるBiGeTe系相変化材料に記録を行う際、その組成により最適な線速度範囲が存在し、また、線速度により最適なレーザーパルスの形状、最適記録パワーが存在するため、以下に示したように、情報記録媒体の内周部のコントロールデータ部等にその組成が対応できる線速度情報等が予め記録されていることが重要である。

(3) (2)に記載の情報記録媒体であって、少なくとも複数の線速度における情報記録に対応するための情報が記録されていることを特徴とした情報記録媒体。

さらに、以下の条件を満足する組成の記録層材料を使用することによりCAV記録も可能になるため、消費者の要求に応えることができ好ましい。

(4) (3)に記載の情報記録媒体であって、情報記録媒体の形状が円盤状であり、記録可能最内半径をRmin、記録可能最外半径をRmax、記録可能最低線速度を

$V_{min}$ 、記録可能最高線速度を $V_{max}$ とした場合、 $V_{max}/V_{min} \geq R_{max}/R_{min}$ の関係を満足することを特徴とした情報記録媒体。

【0017】

また、本発明の情報記録媒体に使用される記録層材料ではGeの代わりに同族元素であるSi, Sn, Pbを使用しても良く、Geの代わりに適当な量のSi, Sn, Pbを添加することにより、容易に、対応可能な線速度範囲を調整することができる。

(5) 基板と、レーザービームの照射による、相変化反応により情報の記録が行われ、複数回書換え可能な記録層を備え、上記レーザービームを相対的に走査するより情報の記録が行われる情報記録媒体であって、上記記録層材料の組成が、Bi, Ge, Teを頂点とする三角組成図上の以下の各点により囲まれた範囲のBi-Ge-Te系記録層を母材とし、Geの一部がSi、Sn、Pbのうち、少なくとも一つの元素により置換された組成である記録層を備えることを特徴とした情報記録媒体。

B2 (Bi<sub>2</sub>, Ge<sub>47</sub>, Te<sub>51</sub>)

C2 (Bi<sub>3</sub>, Ge<sub>47</sub>, Te<sub>50</sub>)

D2 (Bi<sub>4</sub>, Ge<sub>47</sub>, Te<sub>49</sub>)

D6 (Bi<sub>16</sub>, Ge<sub>37</sub>, Te<sub>47</sub>)

C8 (Bi<sub>30</sub>, Ge<sub>22</sub>, Te<sub>48</sub>)

B7 (Bi<sub>19</sub>, Ge<sub>26</sub>, Te<sub>55</sub>)

また、本発明の情報記録媒体に使用される記録層材料ではBiの代わりに同族元素であるSbを使用しても良く、Biの代わりに適当な量のSbを添加することにより、容易に、対応可能な線速度範囲を調整することができる。

(6) 基板と、レーザービームの照射による、相変化反応により情報の記録が行われ、複数回書換え可能な記録層を備え、上記レーザービームを相対的に走査するより情報の記録が行われる情報記録媒体であって、上記記録層材料の組成が、Bi, Ge, Teを頂点とする三角組成図上の以下の各点により囲まれた範囲のBi-Ge-Te系記録層を母材とし、Biの一部がSbにより置換された組成である記録層を備えることを特徴とした情報記録媒体。



B2 (Bi<sub>2</sub>, Ge<sub>47</sub>, Te<sub>51</sub>)

C2 (Bi<sub>3</sub>, Ge<sub>47</sub>, Te<sub>50</sub>)

D2 (Bi<sub>4</sub>, Ge<sub>47</sub>, Te<sub>49</sub>)

D6 (Bi<sub>16</sub>, Ge<sub>37</sub>, Te<sub>47</sub>)

C8 (Bi<sub>30</sub>, Ge<sub>22</sub>, Te<sub>48</sub>)

B7 (Bi<sub>19</sub>, Ge<sub>26</sub>, Te<sub>55</sub>)

また、上記(5)と(6)を併用しても差し支えない。

(7) 基板と、レーザービームの照射による、相変化反応により情報の記録が行われ、複数回書換え可能な記録層を備え、上記レーザービームを相対的に走査するより情報の記録が行われる情報記録媒体であって、上記記録層材料の組成が、Bi, Ge, Teを頂点とする三角組成図上の以下の各点により囲まれた範囲のBi-Ge-Te系記録層を母材とし、Geの一部がSi、Sn、Pbのうち、少なくとも一つの元素により置換され、かつBiの一部がSbにより置換された組成である記録層を備えることを特徴とした情報記録媒体。

B2 (Bi<sub>2</sub>, Ge<sub>47</sub>, Te<sub>51</sub>)

C2 (Bi<sub>3</sub>, Ge<sub>47</sub>, Te<sub>50</sub>)

D2 (Bi<sub>4</sub>, Ge<sub>47</sub>, Te<sub>49</sub>)

D6 (Bi<sub>16</sub>, Ge<sub>37</sub>, Te<sub>47</sub>)

C8 (Bi<sub>30</sub>, Ge<sub>22</sub>, Te<sub>48</sub>)

B7 (Bi<sub>19</sub>, Ge<sub>26</sub>, Te<sub>55</sub>)

さらに、本発明の情報記録媒体に使用される記録層材料にBを添加すると、再結晶化が、より一層抑制され優れた性能を示す情報記録媒体が得られる。

(8) 基板と、レーザービームの照射による、相変化反応により情報の記録が行われ、複数回書換え可能な記録層を備え、上記レーザービームを相対的に走査するより情報の記録が行われる情報記録媒体であって、上記記録層材料の組成が、Bi, Ge, Teを頂点とする三角組成図上の以下の各点により囲まれた範囲のBi-Ge-Te系記録層を母材とし、Bが添加されている組成の記録層を備えることを特徴とした情報記録媒体。

B2 (Bi<sub>2</sub>, Ge<sub>47</sub>, Te<sub>51</sub>)

C2 (Bi<sub>3</sub>, Ge<sub>47</sub>, Te<sub>50</sub>)

D2 (Bi<sub>4</sub>, Ge<sub>47</sub>, Te<sub>49</sub>)

D6 (Bi<sub>16</sub>, Ge<sub>37</sub>, Te<sub>47</sub>)

C8 (Bi<sub>30</sub>, Ge<sub>22</sub>, Te<sub>48</sub>)

B7 (Bi<sub>19</sub>, Ge<sub>26</sub>, Te<sub>55</sub>)

なお、記録層に隣接してBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, SnTe, PbTe等を含有した核生成層を設けることにより、再結晶化を抑制する効果はさらに向上する。

#### 【0018】

また、本発明の情報記録媒体に使用される記録層材料が上記組成式であらわされる範囲の関係を維持していれば、たとえ、不純物が混入していたとしても、不純物の原子%が1%以内であれば、本発明の効果は失われない。

#### 【0019】

また、本発明では上記情報記録媒体を相変化光ディスク、あるいは単に光ディスクと表現することがあるが、本発明はエネルギービームの照射により熱が発生し、この熱により原子配列の変化が起こり、これにより情報の記録が行われる情報記録媒体であれば適用可能であるので、特に情報記録媒体の形状によらず、光カード等の円盤状情報記録媒体以外の情報記録媒体にも適用できる。

#### 【0020】

また、本明細書中では上記したエネルギービームをレーザービーム、または単にレーザー光あるいは光と表現することがあるが、上記したように本発明は情報記録媒体上に熱を発生させることが可能なエネルギービームであれば効果が得られるので、電子ビーム等のエネルギービームを使用した場合にも、本発明の効果は失われない。また、本発明は赤色レーザー（波長645～660nm）用情報記録媒体のために発明させたものであるが、特にレーザーの波長によるものではなく、青色レーザー、紫外線レーザー等の比較的短波長のレーザーにより記録が行われる情報記録媒体に対しても効果を発揮する。

#### 【0021】

また、本発明では記録層の光入射側に基板が配置されるような構成を前提としているが、記録層の光入射側とは反対側に基板を配置し、光入射側には、基板よ

りも薄い保護シート等の保護材を配置するような場合においても、本発明の効果は失われない。

### 【0022】

#### 【発明の実施の形態】

以下に図1～10を用いて本発明の実施例を示す。

#### ＜媒体構成＞

図1は本発明の情報記録媒体の基本構成である。すなわち、基板上に第1保護層、第1界面層、記録層、第2界面層、第2保護層、吸収率制御層、熱拡散層、紫外線硬化性保護層が順次積層された構造である。ここで、基板にはポリカーボネート製の厚さ0.6mmの基板を使用しており、基板にはあらかじめ4.7GB DVD-RAMと同じフォーマットの溝形状、および、プリピット形状が形成されている。

### 【0023】

スパッタリングプロセスにより、上記基板上に、第1保護層として(ZnS)<sub>80</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>を135nm、第1界面層としてCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を7nm、後述する記録層を8nm、第2界面層としてCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を5nm、第2保護層として(ZnS)<sub>80</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>を33nm、吸収率制御層としてCr<sub>90</sub>(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>10</sub>を40nm、熱拡散層としてAlを150nm製膜した。さらに、UV樹脂をこの上に塗布し、UV照射しながら、厚さ0.6mmの透明基板を張り合わせるにより、以下の実施例に使用した情報記録媒体を得た。記録層材料の詳細な説明は後述する。

#### ＜本実施例に使用した情報記録再生装置＞

以下に本発明の情報記録媒体の情報記録、再生、及び装置の動作を、図2を使用して説明する。なお、記録再生を行う際のモーター制御方法としては、記録再生を行うゾーン毎にディスクの回転数を変化させるCAV方式を採用している。ディスク線速度は最内周(半径24mm)で8.2m/秒、最外周(半径58.5mm)で20m/秒である。なお、本発明では、基本的に「内周部」とは約半径24mm、外周部とは約半径58.5mmを指している。また、実験の都合上、中周部(半径40mm)において、回転数を変えることにより、内周部相当の記

録線速度、外周部相当の記録線速度で上記情報記録媒体を回転させ、実験を行うこともあるが、このような実験を行っても本発明の効果が失われないことは言うまでもない。

#### 【0024】

次に、記録再生の過程を以下に示す。まず、記録装置外部からの情報は8ビットを1単位として、8-16変調器2-8に伝送される。情報記録媒体（以下、光ディスクと呼ぶ）2-1上に情報を記録する際には、情報8ビットを16ビットに変換する変調方式、いわゆる8-16変調方式を用い記録が行う。この変調方式では媒体上に、8ビットの情報に対応させた3T~14Tのマーク長の情報の記録を行っている。図中の8-16変調器2-8はこの変調を行っている。なお、ここでTとは情報記録時のクロックの周期を表しており、ここでは最内周で17.1ns、最外周で7nsとした。

#### 【0025】

8-16変調器2-8により変換された3T~14Tのデジタル信号は記録波形発生回路2-6に転送され、高パワーパルスの幅を約 $T/2$ とし、高パワーレベルのレーザー照射間に幅が約 $T/2$ の低パワーレベルのレーザー照射を行い、上記一連の高パワーパルス間に中間パワーレベルのレーザー照射が行われるマルチパルス記録波形が生成される。この際、記録マークを形成するための、高パワーレベルと、記録マークの結晶化が可能な中間パワーレベルを、測定する媒体、および半径位置ごとに最適な値に調整した。また、上記記録波形発生回路2-6内において、3T~14Tの信号を時系列的に交互に「0」と「1」に対応させ、「0」の場合には中間パワーレベルのレーザーパワーを照射し、「1」の場合には高パワーレベルのパルスを含む一連の高パワーパルス列を照射するようにしている。この際、光ディスク2-1上の中間パワーレベルのレーザービームが照射された部位は結晶となり、高パワーレベルのパルスを含む一連の高パワーパルス列のレーザービームが照射された部位はアモルファス（マーク部）に変化する。また、上記記録波形発生回路2-6内は、マーク部を形成するための高パワーレベルを含む一連の高パワーパルス列を形成する際に、マーク部の前後のスペース長に応じて、マルチパルス波形の先頭パルス幅と最後尾のパルス幅を変化させ

る方式（適応型記録波形制御）に対応したマルチパルス波形テーブルを有しており、これによりマーク間に発生するマーク間熱干渉の影響を極力排除できるマルチパルス記録波形を発生している。

#### 【0026】

記録波形発生回路 2-6 により生成された記録波形は、レーザー駆動回路 2-7 に転送され、レーザー駆動回路 2-7 はこの記録波形をもとに、光ヘッド 2-3 内の半導体レーザーを発光させる。本記録装置に搭載された光ヘッド 2-3 には、情報記録用のレーザービームとして光波長 655 nm の半導体レーザーが使用されている。また、このレーザー光をレンズ NA 0.6 の対物レンズにより上記光ディスク 2-1 の記録層上に絞り込み、上記記録波形に対応したレーザーのレーザービームを照射することにより、情報の記録を行った。

#### 【0027】

一般的に、レーザー波長  $\lambda$  のレーザー光をレンズ開口数 NA のレンズにより集光した場合、レーザービームのスポット径はおよそ  $0.9 \times \lambda / NA$  となる。したがって、上記条件の場合、レーザービームのスポット径は約 0.98 ミクロンである。この時、レーザービームの偏光を円偏光とした。

#### 【0028】

また、本記録装置はグループとランド（グループ間の領域）の両方に情報を記録する方式（いわゆるランドグループ記録方式）に対応している。本記録装置では L/G サーボ回路 2-9 により、ランドとグループに対するトラッキングを任意に選択することができる。記録された情報の再生も上記光ヘッド 2-3 を用いて行った。レーザービームを記録されたマーク上に照射し、マークとマーク以外の部分からの反射光を検出することにより、再生信号を得る。この再生信号の振幅をプリアンプ回路 2-4 により増大させ、8-16 復調器 2-10 に転送する。8-16 復調器 2-10 では 16 ビット毎に 8 ビットの情報に変換する。以上の動作により、記録されたマークの再生が完了する。以上の条件で上記光ディスク 2-1 に記録を行った場合、最短マークである 3 T マークのマーク長はおよそ  $0.42 \mu\text{m}$ 、最長マークである 14 T マークのマーク長は約  $1.96 \mu\text{m}$  となる。

## 【0029】

なお、内周部ジッター、外周部ジッターを行う際には上記 3 T～14 Tを含むランダムパターンの信号の記録再生を行い、再生信号に波形等価、2 値化、PLL (Phase Locked Loop) 処理を行い、ジッターを測定した。

## &lt;記録層材料の評価基準&gt;

内周部、および外周部の記録消去性能、信号品質を評価するため、内周部および外周部相当の記録線速度におけるジッター（ランダム信号を 10 回記録後のジッター）を測定した。また、書換寿命の試験を行うため、内周部および外周部相当の記録線速度における 1 万回書換え後のジッターをそれぞれ測定し、10 回記録後のジッターからの上昇量を測定した。さらに、内周部相当の記録線速度で記録された記録マーク内の再結晶化の影響を評価するため、上記内周部相当の記録線速度と、外周部相当の記録線速度において 11 T の単一周波数信号を記録し、内外周振幅比（内周部振幅／外周部振幅）を測定した。この際、レーザーパワー設定の誤差による影響を排除するため、最適パワーを記録開始パワーの 1.7 倍として記録を行った。また、保存寿命の評価を行うため加速試験を行った。具体的には測定対象媒体に内周部相当の線速度でランダム信号を 10 回記録し、そのジッターを測定しておき、90℃に加熱されたオープンに 20 時間放置後のジッター上昇量との差を測定した（いわゆる、アーカイバル再生ジッター）。さらに、上記試験と同時に異なるトラックに外周部相当の記録線速度でランダム信号を 10 回記録後にジッターを測定しておき、90℃20 時間後に同一トラック上にオーバーライト 1 回だけ行い、加速試験前のジッターとの差を測定した（いわゆる、アーカイバルオーバーライトジッター）。なお、本情報記録媒体ではランド-グループ記録を採用している。このため、ここではランドとグループに情報を記録した際の平均値を示した。なお、各性能の目標値は以下の通りである。

ジッター：10%以下

書換寿命：2%以下

内外周振幅比：0.8以上

保存寿命（内周）：2%以下

保存寿命（外周）：3%以下

なお、ジッターの目標値 10% は規格値 (9% 以下) と比較して大きい、先に説明したように本実施例に使用される情報記録媒体では、記録層の性能のみを比較するため、記録層の組成以外の構成は変化させていない。このため、各記録層に適した構成にした場合と比較して少なくとも、1% 以上のジッター上昇が発生する。そこで、あえて、目標値を上げているのである。しかし、この試験により 10% 以下となったいくつかの記録層組成について、媒体構成の最適化を行ったところ、すべての媒体で、ジッターが 9% 以下に低下した。したがって、上記目標は記録層組成の性能を判断する上で妥当なものである。また、再結晶化量の評価として内周部振幅/外周部振幅を 0.8 以上とすることにしたが、以上の目標を達成した情報記録媒体では、十分に再結晶化が抑制されているため、最内周部におけるクロスイレース性能の悪化、クロススピードオーバーライト性能の悪化、クロススピードクロストーク性能の悪化、クロススピードクロスイレース性能の悪化といった問題は発生しなかった。一方、以上の目標を達成しなかった情報記録媒体では、上記のうち、いずれかの問題が発生する確率が格段に大きくなった。したがって、上記目標は妥当なものである。

なお、図 3, 4, 5 において本実施例の評価結果を◎、○、×で表記するが、判定基準は以下の通りである。

#### ジッター

◎：9% 以下、○：10% 以下、×：10% より大きい

#### 書換寿命

◎：1% 以下、○：2% 以下、×：2% より大きい

#### 内外周振幅比

◎：0.9 以上、○：0.8 以上、×：0.8 より小さい

#### 保存寿命 (内周)

◎：1% 以下、○：2% 以下、×：2% より大きい

#### 保存寿命 (外周)

◎：2% 以下、○：3% 以下、×：3% より大きい

#### 総合評価

◎：以上の評価項目すべてが◎の場合、

○：以上の評価項目中に×がなく、一つでも○がある場合、

×：以上の評価項目中に一つでも×の項目がある場合、

#### <記録層の製膜方法>

記録層の組成を変化させるため、本実施例ではGe<sub>50</sub>Te<sub>50</sub>とBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>ターゲットの同時スパッタリングを行った。また、本実施例ではBi、Ge、Teを頂点とする三角組成図のGe<sub>50</sub>Te<sub>50</sub>とBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>を結ぶ線上以外にも過剰なGeが添加されている組成、過剰なTeが添加されている組成についても検討を行ったが、この際には、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>ターゲットにGeの小片、あるいはTeの小片を貼り付けたスパッタリングターゲットを用い、Ge<sub>50</sub>Te<sub>50</sub>のスパッタリングターゲットと同時にスパッタリングした。さらに、同時スパッタリングする2種類のターゲットに印加するスパッタリングパワーを、各々調整することにより所望の組成の記録層材料を得た。

#### <記録層材料の評価結果>

##### 1. A系列

A系列ではBi、Ge、Teを頂点とする三角組成図上のGe<sub>50</sub>Te<sub>50</sub>とBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>を結ぶ線上よりも過剰にTeが添加されている記録層材料を有する情報記録媒体を作成し、評価を行った。この際、Bi-Te側のスパッタリングターゲットにより製膜された記録層材料の組成はBi<sub>35</sub>Te<sub>65</sub>であった。以下に各組成の記録層の評価結果を、図3を用いて説明する。

A1：記録層の組成はBi<sub>1</sub>Ge<sub>49</sub>Te<sub>50</sub>であった。内周部の書換寿命、外周部のジッター、および内外周振幅比が目標未達であった。このため、総合評価は×であった。

A2：記録層の組成はBi<sub>4</sub>Ge<sub>44</sub>Te<sub>52</sub>であった。内周部の書換寿命、および内外周振幅比が目標未達であった。このため、総合評価は×であった。

A3：記録層の組成はBi<sub>5</sub>Ge<sub>43</sub>Te<sub>52</sub>であった。内周部の書換寿命、および内外周振幅比が目標未達であった。このため、総合評価は×であった。

A4：記録層の組成はBi<sub>6</sub>Ge<sub>41</sub>Te<sub>53</sub>であった。内周部の書換寿命、および内外周振幅比が目標未達であった。このため、総合評価は×であった。

A5：記録層の組成はBi<sub>7</sub>Ge<sub>40</sub>Te<sub>53</sub>であった。内周部の書換寿命、お



および内外周振幅比が目標未達であった。このため、総合評価は×であった。

A6：記録層の組成はBi<sub>10</sub>Ge<sub>36</sub>Te<sub>54</sub>であった。内周部の書換寿命、および内外周振幅比が目標未達であった。このため、総合評価は×であった。

A7：記録層の組成はBi<sub>15</sub>Ge<sub>29</sub>Te<sub>56</sub>であった。内周部の書換寿命、および内外周振幅比が目標未達であった。このため、総合評価は×であった。

A8：記録層の組成はBi<sub>18</sub>Ge<sub>24</sub>Te<sub>58</sub>であった。内周部の書換寿命、外周部の保存寿命、および内外周振幅比が目標未達であった。このため、総合評価は×であった。

A9：記録層の組成はBi<sub>22</sub>Ge<sub>19</sub>Te<sub>59</sub>であった。内周部の書換寿命、内周部の保存寿命、外周部の保存寿命、および内外周振幅比が目標未達であった。このため、総合評価は×であった。

以上のように、Bi、Ge、Teを頂点とする三角組成図のGe<sub>50</sub>Te<sub>50</sub>とBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>を結ぶ線上の記録層材料に、過剰なTeが添加された組成の記録層材料を使用した場合、すべての情報記録媒体で内周部ジッターおよび内周部の書換寿命が目標未達となり、CAV記録用情報記録媒体としては実用的ではないことがわかった。

## 2. B系列

B系列ではBi、Ge、Teを頂点とする三角組成図上のGe<sub>50</sub>Te<sub>50</sub>とBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>を結ぶ線上の記録層材料を有する情報記録媒体を作成し、評価を行った。この際、Bi-Te側のスパッタリングターゲットにより製膜された記録層材料の組成はBi<sub>40</sub>Te<sub>60</sub>であった。以下に各組成の記録層の評価結果を、図4を用いて説明する。

B1：記録層の組成はBi<sub>1</sub>Ge<sub>49</sub>Te<sub>50</sub>であった。内周部の書換寿命、外周部のジッター、および内外周振幅比が目標未達であった。このため、総合評価は×であった。

B2：記録層の組成はBi<sub>2</sub>Ge<sub>47</sub>Te<sub>51</sub>であった。すべての項目で目標を達成しているが、外周部ジッターの評価が○であったため、総合評価は○であった。

B3：記録層の組成はBi<sub>3</sub>Ge<sub>46</sub>Te<sub>51</sub>であった。すべての項目で目標を

十分に達成しているため、総合評価は◎であった。

B4：記録層の組成はBi<sub>6</sub>Ge<sub>42</sub>Te<sub>52</sub>であった。すべての項目で目標を十分に達成しているため、総合評価は◎であった。

B5：記録層の組成はBi<sub>7</sub>Ge<sub>41</sub>Te<sub>52</sub>であった。すべての項目で目標を十分に達成しているため、総合評価は◎であった。

B6：記録層の組成はBi<sub>12</sub>Ge<sub>35</sub>Te<sub>53</sub>であった。すべての項目で目標を達成していたが、内周部ジッター、内周部書換寿命、内周部保存寿命、外周部保存寿命、内外周振幅比の評価が○であったため、総合評価は○であった。

B7：記録層の組成はBi<sub>19</sub>Ge<sub>26</sub>Te<sub>55</sub>であった。すべての項目で目標を達成していたが、内周部ジッター、内周部書換寿命、内周部保存寿命、外周部保存寿命、内外周振幅比の評価が○であったため、総合評価は○であった。

B8：記録層の組成はBi<sub>21</sub>Ge<sub>24</sub>Te<sub>55</sub>であった。内周部の保存寿命が目標未達であったため、総合評価は×であった。

B9：記録層の組成はBi<sub>25</sub>Ge<sub>19</sub>Te<sub>56</sub>であった。内周部の保存寿命が目標未達であったため、総合評価は×であった。

以上のように、Bi、Ge、Teを頂点とする三角組成図のGe<sub>50</sub>Te<sub>50</sub>とBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>を結ぶ線上の記録層材料を使用した場合、Ge量が26～47%の場合にがすべての情報記録媒体ですべての目標を達成しており、特にGe量が41～46%の場合に極めて良好な性能を示すことがわかった。

### 3. C系列

C系列ではBi、Ge、Teを頂点とする三角組成図上のGe<sub>50</sub>Te<sub>50</sub>とBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>を結ぶ線上よりも過剰にGeが添加されている記録層材料を有する情報記録媒体を作成し、評価を行った。この際、Bi-Te側のスパッタリングターゲットにより製膜された記録層材料の組成はBi<sub>32</sub>Ge<sub>20</sub>Te<sub>48</sub>であった。以下に各組成の記録層の評価結果を、図5を用いて説明する。

C1：記録層の組成はBi<sub>2</sub>Ge<sub>48</sub>Te<sub>50</sub>であった。外周部ジッターが目標未達であったため、総合評価は×であった。

C2：記録層の組成はBi<sub>3</sub>Ge<sub>47</sub>Te<sub>50</sub>であった。すべての項目で目標を達成していたが、外周部ジッターの評価が○であったため、総合評価は○であっ

た。

C3：記録層の組成はBi<sub>4</sub>Ge<sub>46</sub>Te<sub>50</sub>であった。すべての項目で目標を十分に達成しているため、総合評価は◎であった。

C4：記録層の組成はBi<sub>7</sub>Ge<sub>43</sub>Te<sub>50</sub>であった。すべての項目で目標を十分に達成しているため、総合評価は◎であった。

C5：記録層の組成はBi<sub>10</sub>Ge<sub>41</sub>Te<sub>49</sub>であった。すべての項目で目標を十分に達成しているため、総合評価は◎であった。

C6：記録層の組成はBi<sub>14</sub>Ge<sub>37</sub>Te<sub>49</sub>であった。すべての項目で目標を達成していたが、外周部の保存寿命の評価が○であったため、総合評価は○であった。

C7：記録層の組成はBi<sub>19</sub>Ge<sub>32</sub>Te<sub>49</sub>であった。すべての項目で目標を達成していたが、内周部ジッター、内周部書換寿命、内周部保存寿命、外周部保存寿命、内外周振幅比の評価が○であったため、総合評価は○であった。

C8：記録層の組成はBi<sub>30</sub>Ge<sub>22</sub>Te<sub>48</sub>であった。すべての項目で目標を達成していたが、内周部ジッター、内周部書換寿命、内周部保存寿命、外周部ジッター、外周部保存寿命、内外周振幅比の評価が○であったため、総合評価は○であった。

C9：記録層の組成はBi<sub>33</sub>Ge<sub>19</sub>Te<sub>48</sub>であった。外周部ジッターおよび外周部保存寿命が目標未達であったため、総合評価は×であった。

以上のように、Bi、Ge、Teを頂点とする三角組成図のGe<sub>50</sub>Te<sub>50</sub>とBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>を結ぶ線上の記録層材料に、過剰なGeを適当な量添加された組成の記録層材料を使用した場合、Ge量が22～47%の場合にすべての情報記録媒体ですべての目標を達成しており、特にGe量が41～46%の場合に極めて良好な性能を示すことがわかった。

#### 4. D系列

D系列ではBi、Ge、Teを頂点とする三角組成図上のC系列の組成線上よりも、さらに過剰にGeが添加されている記録層材料を有する情報記録媒体を作成し、評価を行った。この際、Bi-Te側のスパッタリングターゲットにより製膜された記録層材料の組成はBi<sub>30</sub>Ge<sub>26</sub>Te<sub>44</sub>であった。以下に各組成

の記録層の評価結果を、図6を用いて説明する。

D1：記録層の組成はBi<sub>3</sub>Ge<sub>48</sub>Te<sub>49</sub>であった。外周部ジッターが目標未達であったため、総合評価は×であった。

D2：記録層の組成はBi<sub>4</sub>Ge<sub>47</sub>Te<sub>49</sub>であった。すべての項目で目標を達成していたが、外周部ジッターの評価が○であったため、総合評価は○であった。

D3：記録層の組成はBi<sub>5</sub>Ge<sub>46</sub>Te<sub>49</sub>であった。すべての項目で目標を十分に達成しているため、総合評価は◎であった。

D4：記録層の組成はBi<sub>8</sub>Ge<sub>44</sub>Te<sub>48</sub>であった。すべての項目で目標を十分に達成しているため、総合評価は◎であった。

D5：記録層の組成はBi<sub>10</sub>Ge<sub>42</sub>Te<sub>48</sub>であった。すべての項目で目標を十分に達成しているため、総合評価は◎であった。

D6：記録層の組成はBi<sub>16</sub>Ge<sub>37</sub>Te<sub>47</sub>であった。すべての項目で目標を達成していたが、外周部ジッターおよび外周部保存寿命の評価が○であったため、総合評価は○であった。

D7：記録層の組成はBi<sub>19</sub>Ge<sub>35</sub>Te<sub>46</sub>であった。外周部ジッターおよび外周部保存寿命が目標未達であったため、総合評価は×であった。

D8：記録層の組成はBi<sub>23</sub>Ge<sub>31</sub>Te<sub>46</sub>であった。外周部ジッターおよび外周部保存寿命が目標未達であったため、総合評価は×であった。

D9：記録層の組成はBi<sub>28</sub>Ge<sub>27</sub>Te<sub>45</sub>であった。外周部ジッターおよび外周部保存寿命が目標未達であったため、総合評価は×であった。

以上のように、Bi、Ge、Teを頂点とする三角組成図のGe<sub>50</sub>Te<sub>50</sub>とBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>を結ぶ線上の記録層材料に、C系列と同様に、過剰なGeが適当な量添加された組成の記録層材料を使用した場合、Ge量が37～47%の場合にがすべての情報記録媒体ですべての目標を達成しており、特にGe量が42～46%の場合に極めて良好な性能を示すことがわかった。

## 5. E系列

E系列ではBi、Ge、Teを頂点とする三角組成図上のD系列の組成線上よりも、さらに過剰にGeが添加されている記録層材料を有する情報記録媒体を作成

し、評価を行った。この際、Bi-Te側のスパッタリングターゲットにより製膜された記録層材料の組成はBi<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>であった。以下に各組成の記録層の評価結果を、図7を用いて説明する。

E1: 記録層の組成はBi<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>Te<sub>4</sub>であった。外周部ジッターが目標未達であったため総合評価は×であった。

E2: 記録層の組成はBi<sub>3</sub>Ge<sub>4</sub>Te<sub>4</sub>であった。外周部ジッターが目標未達であったため総合評価は×であった。

E3: 記録層の組成はBi<sub>8</sub>Ge<sub>4</sub>Te<sub>4</sub>であった。外周部ジッターが目標未達であったため総合評価は×であった。

E4: 記録層の組成はBi<sub>11</sub>Ge<sub>4</sub>Te<sub>4</sub>であった。外周部ジッターが目標未達であったため総合評価は×であった。

E5: 記録層の組成はBi<sub>13</sub>Ge<sub>4</sub>Te<sub>4</sub>であった。外周部ジッターおよび外周部保存寿命が目標未達であったため、総合評価は×であった。

E6: 記録層の組成はBi<sub>16</sub>Ge<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>であった。外周部ジッターおよび外周部保存寿命が目標未達であったため、総合評価は×であった。

E7: 記録層の組成はBi<sub>20</sub>Ge<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>であった。外周部ジッターおよび外周部保存寿命が目標未達であったため、総合評価は×であった。

E8: 記録層の組成はBi<sub>24</sub>Ge<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>であった。外周部ジッターおよび外周部保存寿命が目標未達であったため、総合評価は×であった。

E9: 記録層の組成はBi<sub>27</sub>Ge<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>であった。外周部ジッターおよび外周部保存寿命が目標未達であったため、総合評価は×であった。

以上のように、Bi、Ge、Teを頂点とする三角組成図のGe<sub>50</sub>Te<sub>50</sub>とBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>を結ぶ線上の記録層材料に、過剰なGeが過剰に添加された組成の記録層材料を使用した場合、外周部におけるオーバーライト性能が急激に悪化するため、CAV記録用の情報記録媒体としては、実用的ではないことがわかった。

#### 6. 最適な記録層材料組成範囲

以上の実施例の、総合評価の結果を図8にまとめた。また、この結果を元に総合評価が○となる組成範囲を図9の三角組成図に示した。すなわち、以下の組成点

により囲まれる組成範囲である。

B2 (Bi<sub>2</sub>, Ge<sub>47</sub>, Te<sub>51</sub>)

C2 (Bi<sub>3</sub>, Ge<sub>47</sub>, Te<sub>50</sub>)

D2 (Bi<sub>4</sub>, Ge<sub>47</sub>, Te<sub>49</sub>)

D6 (Bi<sub>16</sub>, Ge<sub>37</sub>, Te<sub>47</sub>)

C8 (Bi<sub>30</sub>, Ge<sub>22</sub>, Te<sub>48</sub>)

B7 (Bi<sub>19</sub>, Ge<sub>26</sub>, Te<sub>55</sub>)

さらに、全ての評価項目で極めて良好な性能を示した総合評価が◎となる組成範囲を図10に示した。すなわち、以下の組成点により囲まれる組成範囲である。

B3 (Bi<sub>3</sub>, Ge<sub>46</sub>, Te<sub>51</sub>)

C3 (Bi<sub>4</sub>, Ge<sub>46</sub>, Te<sub>50</sub>)

D3 (Bi<sub>5</sub>, Ge<sub>46</sub>, Te<sub>49</sub>)

D5 (Bi<sub>10</sub>, Ge<sub>42</sub>, Te<sub>48</sub>)

C5 (Bi<sub>10</sub>, Ge<sub>41</sub>, Te<sub>49</sub>)

B5 (Bi<sub>7</sub>, Ge<sub>41</sub>, Te<sub>52</sub>)

#### <最適構成>

本発明の情報記録媒体に使用される、各層の最適組成、および最適膜厚について説明する。

#### (第1保護層)

第1保護層の光入射側に存在する物質はポリカーボネート等のプラスチック基板、あるいは、紫外線硬化樹脂等の有機物である。また、これらの屈折率は1.4から1.6程度である。上記有機物と第1保護層の間で反射を効果的に起こすためには第1保護層の屈折率は2.0以上であることが望ましい。第1保護層は光学的には屈折率が光入射側に存在する物質（本実施例では基板に相当する）以上であり、光の吸収が発生しない範囲において屈折率が大きいほうが良い。具体的には屈折率nが2.0～3.0の間であり、光を吸収しない材料であり、特に金属の酸化物、炭化物、窒化物、硫化物、セレン化物を含有することが望ましい。また、熱伝導率が少なくとも2W/mk以下である事が望ましい。特にZnS-SiO<sub>2</sub>系の化合物は熱伝導率が低く第1保護層として最適である。さらに、

$\text{SnO}_2$ 、あるいは $\text{SnO}_2$ に $\text{ZnS}$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{SnS}$ 、 $\text{GeS}$ 、 $\text{PbS}$ 等の硫化物を添加した材料、あるいは $\text{SnO}_2$ に $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mo}_3\text{O}_4$ 等の遷移金属酸化物を添加した材料は、熱伝導率が低く、 $\text{ZnS}-\text{SiO}_2$ 系材料よりも、熱的に安定であるため、第1界面層の膜厚が2 nm以下となった場合においても、記録膜への溶け込みが発生しないため、特に第1保護層として優れた特性を示す。また、基板と記録層との間の光学干渉を有効に利用するためには、レーザーの波長が650 nm程度の場合、第1保護層の最適膜厚は110 nm～145 nmである。

#### (第1界面層)

本発明の相変化記録層材料の融点は650℃以上と高温であるため、第1保護層と記録層の間に熱的に極めて安定な第1界面層を設けることが望ましい。具体的には、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ge}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiC}$ 等の高融点酸化物、高融点窒化物、高融点炭化物が熱的に安定で、長期保存時においても膜はがれによる劣化を引き起こさない材料が適している。また、第1界面層には $\text{Bi}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Pb}$ 等の記録層の結晶化を促進する材料が含有されていると、記録層の再結晶化を抑制する効果が得られるためさらに望ましい。特に、 $\text{Bi}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Pb}$ の $\text{Te}$ 化物、酸化物、あるいは $\text{Bi}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Pb}$ の $\text{Te}$ 化物、酸化物と窒化ゲルマニウムとの混合物、あるいは $\text{Bi}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Pb}$ の $\text{Te}$ 化物、酸化物と遷移金属酸化物、遷移金属窒化物との混合物が望ましい。遷移金属は価数を容易に変化させるため、たとえ $\text{Bi}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Te}$ 等の元素が遊離しても、上記遷移金属が価数を変え、遷移金属と $\text{Bi}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Te}$ の間で結合が起こり、熱的に安定な化合物を生成するからである。特に、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{W}$ は融点が高く、容易に価数を変えやすく、上記金属との間で、熱的に安定な化合物を生成しやすいため優れた材料である。第1界面層中の上記 $\text{Bi}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Pb}$ の $\text{Te}$ 化物、酸化物の含有量は、記録層の結晶化を促進するためには可能な限り多いほうが、第1界面層は第2界面層と比較して、レーザービーム照射により、高温になりやすく記録膜に界面層材料が溶け込む等の問題が発生するため、少なくとも $\text{Bi}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Pb}$ の $\text{Te}$ 化物、酸化物の含有量を70%以下に抑える必要がある。

【0030】

第1界面層の膜厚は0.5 nm以上であればその効果を発揮する。しかしながら、その膜厚が2 nm以下の場合、第1保護層材料が第1界面層通過し、記録層に溶け込み多数回書換え後の再生信号品質を劣化させる場合がある。したがって、2 nm以上であることが望ましい。また、第1界面層の膜厚が10 nm以上と厚い場合、光学的に悪影響を与えるため、反射率低下、信号振幅低下等の弊害がある。したがって、第1界面層の膜厚は2 nm以上10 nm以下が良い。

### 【0031】

#### (記録層)

すでに述べたように、Bi-Ge-Te系相変化記録層材料の組成が以下の組成点B2, C2, D2, D6, C8, B7で囲まれている場合、Geの代わりに同族元素であるSi, Sn, Pbを使用しても良く、Geの代わりに適当な量のSi, Sn, Pbを添加することにより、容易に、対応可能な線速度範囲を調整することができる。例えば、SiによりGeを置換した場合、GeやGeTeよりも融点の高く結晶化速度が小さいSiTeが生成するため、溶融部外縁部にSiTeが偏析し、再結晶化が抑制される。また、SnTeやPbTeによりGeTeを置換した場合、核生成速度が向上するため、高速記録時の消去不足を補うことができる。

B2 (Bi<sub>2</sub>, Ge<sub>47</sub>, Te<sub>51</sub>)

C2 (Bi<sub>3</sub>, Ge<sub>47</sub>, Te<sub>50</sub>)

D2 (Bi<sub>4</sub>, Ge<sub>47</sub>, Te<sub>49</sub>)

D6 (Bi<sub>16</sub>, Ge<sub>37</sub>, Te<sub>47</sub>)

C8 (Bi<sub>30</sub>, Ge<sub>22</sub>, Te<sub>48</sub>)

B7 (Bi<sub>19</sub>, Ge<sub>26</sub>, Te<sub>55</sub>)

また、すでに述べたように、Bi-Ge-Te系相変化記録層材料の組成が以上の組成点B2, C2, D2, D6, C8, B7で囲まれている場合、Biの代わりに同族元素であるSbを使用しても良く、Biの代わりに適当な量のSbを添加することにより、容易に、対応可能な線速度範囲を調整することができる。たとえば、Biの一部をSbで置き換えた場合、本実施例で示した線速度範囲(8.2-20m/s)よりも低速領域でのCAV記録が可能となる情報記録媒体を得る



ことができる。

また、Bi-Ge-Te系相変化記録層材料の組成が以上の組成点B2, C2, D2, D6, C8, B7で囲まれている場合、Biの代わりにSbを使用すると同時に、Geの代わりにSi, Sn, Pbを添加することにより、容易に、対応可能な線速度範囲を調整することができる。すなわち、以下に示す組成系の記録層材料である。

4元系記録層材料: Bi-Ge-Si-Te, Bi-Ge-Sn-Te, Bi-Ge-Pb-Te, Bi-Ge-Sb-Te

5元系記録層材料: Bi-Ge-Sb-Si-Te, Bi-Ge-Sb-Sn-Te, Bi-Ge-Sb-Pb-Te, Bi-Ge-Si-Sn-Te, Bi-Ge-Si-Pb-Te, Bi-Ge-Sn-Pb-Te

6元系記録層材料: Bi-Ge-Sb-Si-Sn-Te, Bi-Ge-Sb-Si-Pb-Te, Bi-Ge-Sb-Sn-Pb-Te, Bi-Ge-Si-Sn-Pb-Te

7元系記録層材料: Bi-Ge-Sb-Si-Sn-Pb-Te

以上のような多元系の組成にすることにより、記録層材料の性能をよりきめ細かに制御することが可能となる。

さらに、本発明の情報記録媒体に使用される記録層材料にBを添加すると、再結晶化が、より一層抑制され優れた性能を示す情報記録媒体が得られる。これは、BがGeと同様に再結晶化を抑制する効果があるからであるが、B原子は非常に小さいため、速やかに偏析することが可能であるからと考えられる。

#### 【0032】

なお、本発明の情報記録媒体に使用される記録層材料が上記組成式であらわされる範囲の関係を維持していれば、たとえ、不純物が混入していたとしても、不純物の原子%が1%以内であれば、本発明の効果は失われない。

#### 【0033】

また、本発明の媒体構造では記録層の膜厚は、5nm以上15nm以下が光学的に最適である。特に7nm以上11nm以下の場合、多数回書換え時の記録膜流動による再生信号劣化を抑え、しかも光学的に変調度を最適にすることができ

るため、都合が良い。

#### 【0034】

##### (第2界面層)

第1界面層と同様に、本発明の相変化記録層材料の融点は650℃以上と高温であるため、第2保護層と記録層の間に熱的に極めて安定な第2界面層を設けることが望ましい。具体的には、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ge}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiC}$ 等の高融点酸化物、高融点窒化物、高融点炭化物が熱的に安定で、長期保存時においても膜はがれによる劣化を引き起こさない材料が適している。また、第1界面層にはBi, Sn, Pb等の記録層の結晶化を促進する材料が含有されていると、記録層の再結晶化を抑制する効果が得られるためさらに望ましい。

特に、Bi, Sn, PbのTe化物、酸化物、あるいはBi, Sn, PbのTe化物、酸化物と窒化ゲルマニウムとの混合物、あるいはBi, Sn, PbのTe化物、酸化物と遷移金属酸化物、遷移金属窒化物との混合物が望ましい。遷移金属は価数を容易に変化させるため、たとえBi, Sn, Pb, Te等の元素が遊離しても、上記遷移金属が価数を変え、遷移金属とBi, Sn, Pb, Teの間で結合が起こり、熱的に安定な化合物を生成するからである。特に、Cr, Mo, Wは融点が高く、容易に価数を変えやすく、上記金属との間で、熱的に安定な化合物を生成しやすいため優れた材料である。第1界面層中の上記Bi, Sn, PbのTe化物、酸化物の含有量は、記録層の結晶化を促進するためには可能な限り多いほうが、第1界面層は第2界面層と比較して、レーザービーム照射により、高温になりやすく記録膜に界面層材料が溶け込む等の問題が発生するため、少なくともBi, Sn, PbのTe化物、酸化物の含有量を70%以下に抑える必要がある。

#### 【0035】

第2界面層の膜厚は0.5nm以上であればその効果を発揮する。しかしながら、その膜厚が1nm以下の場合、第2保護層材料が第2界面層通過し、記録層に溶け込み多数回書換え後の再生信号品質を劣化させる場合がある。したがって、1nm以上であることが望ましい。また、第2界面層の膜厚が5nmより厚い場合、光学的に悪影響を与えるため、反射率低下、信号振幅低下等の弊害がある

。したがって、第2界面層の膜厚は1 nm以上5 nm以下が良い。

(第2保護層)

第2保護層は光を吸収しない材料であり、特に金属の酸化物、炭化物、窒化物、硫化物、セレン化物を含有することが望ましい。また、熱伝導率が少なくとも2 W/mk以下である事が望ましい。特にZnS-SiO<sub>2</sub>系の化合物は熱伝導率が低く第2保護層として最適である。さらに、SnO<sub>2</sub>、あるいはSnO<sub>2</sub>にZnS、CdS、SnS、GeS、PbS等の硫化物を添加した材料、あるいはSnO<sub>2</sub>にCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>等の遷移金属酸化物を添加した材料は、熱伝導率が低く、ZnS-SiO<sub>2</sub>系材料よりも、熱的に安定であるため、第2界面層の膜厚が1 nm以下となった場合においても、記録膜への溶け込みが発生しないため、特に第2保護層として優れた特性を示す。また、記録層と吸収率制御層との間の光学干渉を有効に利用するためには、レーザーの波長が650 nm程度の場合、第2保護層の最適膜厚は25 nm～45 nmである。

(吸収率制御層)

吸収率制御層は複素屈折率 $n$ 、 $k$ が $1.4 < n < 4.5$ 、 $-3.5 < k < -0.5$ の範囲が良く、特に $2 < n < 4$ 、 $-3.0 < k < -0.5$ の材料が望ましい。吸収率制御層では光を吸収するため、熱的に安定な材料が好ましく、望ましくは融点が1000℃以上であることが要求される。また、保護層に硫化物を添加した場合、特に大きなクロスレイズ低減効果があったが、吸収率制御層の場合、ZnS等の硫化物の含有量が少なくとも保護層に添加される上記硫化物の含有量よりも少ないことが望ましい。融点低下、熱伝導率低下、吸収率低下等の悪影響が現れる場合があるからである。上記吸収率制御層の組成として、金属と金属酸化物、金属硫化物、金属窒化物、金属炭化物との混合物であることが望ましく、CrとCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合物が特に良好なオーバーライト特性向上効果を示した。特にCrが60～95原子%の場合、本発明に適した熱伝導率、光学定数の材料を得ることができる。具体的には上記金属としてはAl、Cu、Ag、Au、Pt、Pd、Co、Ti、Cr、Ni、Mg、Si、V、Ca、Fe、Zn、Zr、Nb、Mo、Rh、Sn、Sb、Te、Ta、W、Ir、Pb混合物が望ましく、金属酸化物、金属硫化物、金属窒化物、金属炭化物としてはSiO

2,  $\text{SiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{MO}_2$ ,  $\text{WO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ が好ましい。この他に $\text{Si-O-N}$ 系材料,  $\text{Si-Al-O-N}$ 系材料,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , などの $\text{Cr-O}$ 系材料,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ などの $\text{Co-O}$ 系材料などの酸化物,  $\text{TaN}$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ などの $\text{Si-N}$ 系材料,  $\text{Al-Si-N}$ 系材料 (例えば $\text{AlSiN}_2$ )、 $\text{Ge-N}$ 系材料などの窒化物,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{GeS}$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , などの硫化物,  $\text{SnSe}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{GeSe}$ ,  $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{SnSe}$ ,  $\text{PbSe}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ などのセレン化物, あるいは,  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ などの弗化物、または、上記の材料に近い組成のものをを用いた吸収率制御層を用いてもよい。

#### 【0036】

また、吸収率制御層の膜厚としては10nm以上100nm以下が望ましく、20nm以上50nm以下の場合、特に良好なオーバーライト特性向上効果が現れる。また、保護層、吸収率制御層の膜厚の和が溝深さ以上である場合、クロスイレース低減効果が顕著に現れる。先に説明したように吸収率制御層は光を吸収する性質を有している。このため、記録層が光を吸収して発熱するように吸収率制御層も光を吸収して発熱する。また、吸収率制御層における吸収率は記録層が非晶質状態の場合に、記録層が結晶状態の場合よりも大きくすることが重要である。このように、光学設計することにより、記録層が非晶質状態における記録層での吸収率 $A_a$ を、記録層が結晶状態における記録層での吸収率 $A_c$ よりも小さくする効果が発現する。この効果によりオーバーライト特性を大幅に向上することができる。以上の特性を得るためには吸収率制御層での吸収率を30～40%程度に高める必要がある。また、吸収率制御層における発熱量は、記録層の状態が結晶状態であるか、非晶質状態であるかにより異なる。この結果、記録層から熱拡散層への熱の流れが、記録層の状態により変化することになり、この現象によりオーバーライトによるジッター上昇を抑制することができる。

#### 【0037】

以上の効果は、吸収率制御層における温度が上昇することにより、記録層から熱拡散層への熱の流れを遮断する効果により発現する。この効果を有効に生かすためには、保護層と吸収率制御層の膜厚の和がランドグループ間の段差（基板上の溝深さ、レーザー波長の  $1/7 \sim 1/5$  程度）以上である方がよい。保護層と吸収率制御層の膜厚の和がランドグループ間の段差以下の場合、記録層に記録した際に発生する熱が熱拡散層を伝熱し、隣接トラックに記録されている記録マークが消去されやすくなる。

（熱拡散層）

熱拡散層としては高反射率、高熱伝導率の金属あるいは合金が良く、Al、Cu、Ag、Au、Pt、Pdの総含有量が90原子%以上であることが望ましい。また、Cr、Mo、W等の高融点で硬度が大きい材料、および、これらの材料の合金も多数回書換え時の記録層材料の流動による劣化を防止することができ好ましい。特にAlを95原子%以上含有する熱拡散層とした場合、廉価であり、高CNR、高記録感度、多数回書換え耐性に優れ、しかもクロスイレーズ低減効果が極めて大きい情報記録媒体を得ることができる。特に、上記熱拡散層の組成がAlを95原子%以上含有する場合、廉価でしかも耐食性に優れた情報記録媒体を実現することができる。Alに対する添加元素としてはCo、Ti、Cr、Ni、Mg、Si、V、Ca、Fe、Zn、Zr、Nb、Mo、Rh、Sn、Sb、Te、Ta、W、Ir、Pb、BおよびCが耐食性の点において優れているが、添加元素がCo、Cr、Ti、Ni、Feの場合、特に耐食性向上に大きな効果がある。また、上記熱拡散層の膜厚は、30nm以上、100nm以下であることが良い。熱拡散層の膜厚が30nmより薄い場合、記録層において発生した熱が拡散しにくくなるため、特に10万回程度書換えた際に、記録層が劣化しやすくなり、また、クロスイレーズが発生しやすくなる場合がある。また、光を透過してしまうため熱拡散層として使用することが困難になり再生信号振幅が低下する場合がある。また、吸収率制御層に含まれる金属元素と熱拡散層に含まれる金属元素が同じ場合、生産上は大きな利点がある。すなわち、同一ターゲットを用いて吸収率制御層と熱拡散層の2層の層を製膜することができるからである。つまり、吸収率制御層製膜時にはAr-O<sub>2</sub>混合ガス、Ar-N<sub>2</sub>混合ガス等

の混合ガスによりスパッタリングして、スパッタリング中に金属元素と酸素、あるいは窒素を反応させることにより適当な屈折率の吸収率制御層を作成し、熱拡散層の製膜時にはArガスによりスパッタリングし熱伝導率が高い金属の熱拡散層を作成するのである。

#### 【0038】

熱拡散層の膜厚は200nm以上の場合、生産性が悪く、熱拡散層の内部応力により、基板のそり等が発生し、情報の記録再生を正確に行うことができなくなることがある。また、熱拡散層の膜厚は、30nm以上90nm以下であれば、耐食性、生産性の点で優れており、さらに望ましい。

#### 【0039】

##### 【発明の効果】

本発明の情報記録媒体により、以下の課題が全て解決する情報記録媒体を得ることができる。

課題1：CAV記録時の最内周部の信号劣化

課題2：CAV記録時の最内周部における多数回書換え性能の劣化

課題3：CAV記録時の最内周部と最外周部の保存寿命劣化

課題4：CAV記録時の最内周部におけるクロスイレーズ性能の悪化

課題5：クロススピードオーバーライト性能の悪化

課題6：クロススピードクロストーク性能の悪化

課題7：クロススピードクロスイレーズ性能の悪化

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明の情報記録媒体の構造を説明するための図である。

##### 【図2】

本発明の情報記録媒体を評価するための情報記録再生装置を示す図である。

##### 【図3】

本発明の実施例を示す図である。

##### 【図4】

本発明の実施例を示す図である。

**【図 5】**

本発明の実施例を示す図である。

**【図 6】**

本発明の実施例を示す図である。

**【図 7】**

本発明の実施例を示す図である。

**【図 8】**

本発明の実施例を示す図である。

**【図 9】**

本発明の実施例を示す図である。

**【図 1 0】**

本発明の実施例を示す図である。

**【符号の説明】**

2-1：光ディスク

2-2：モーター

2-3：光ヘッド

2-4：プリアンプ回路

2-6：記録波形発生回路

2-7：レーザー駆動回路

2-8：8-16 変調器

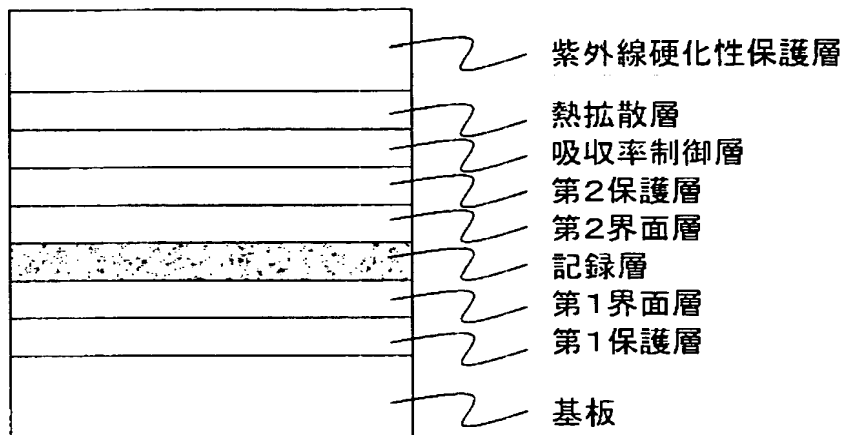
2-9：L/Gサーボ回路

2-10：8-16 復調器。

【書類名】 図面

【図 1】

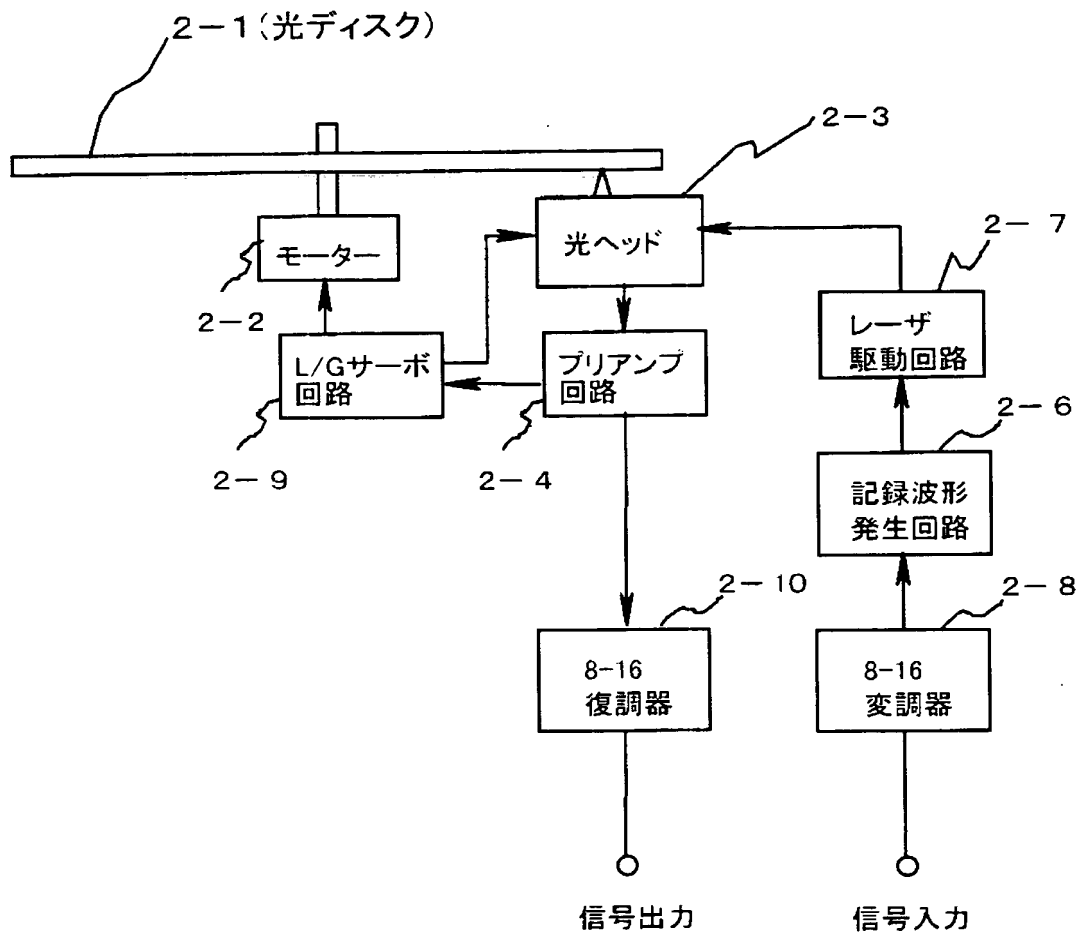
図 1





【図 2】

図 2



【図 3】

図3

サンプル 番号	組成比 (at%)			内周			外周			内外周 振幅比	総合評価
	Bi	Ge	Te	ジッター	番換寿命	保存寿命	ジッター	番換寿命	保存寿命		
A1	1	49	50	○	×	◎	×	◎	○	×	×
A2	4	44	52	○	×	◎	○	◎	◎	×	×
A3	5	43	52	○	×	◎	◎	◎	◎	×	×
A4	6	41	53	○	×	◎	◎	◎	◎	×	×
A5	7	40	53	○	×	◎	◎	◎	○	×	×
A6	10	36	54	○	×	○	◎	◎	○	×	×
A7	15	29	56	○	×	○	◎	◎	○	×	×
A8	18	24	58	○	×	○	◎	◎	×	×	×
A9	22	19	59	○	×	×	◎	◎	×	×	×

【図 4】

図 4

サンプル 番号	組成比 (at%)			内周				外周				内外周 振幅比	総合評価
	Bi	Ge	Te	ジッター	書き換え寿命	保存寿命	ジッター	書き換え寿命	保存寿命	書き換え寿命	保存寿命		
B1	1	49	50	◎	×	◎	×	◎	◎	◎	◎	×	×
B2	2	47	51	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
B3	3	46	51	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
B4	6	42	52	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
B5	7	41	52	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
B6	12	35	53	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
B7	19	26	55	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
B8	21	24	55	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
B9	25	19	56	○	○	×	○	◎	◎	◎	◎	○	×

【図 5】

図 5

サンプル 番号	組成比 (at%)			内周				外周				内外周 振幅比	総合評価
	Bi	Ge	Te	ジッター	書換寿命	保存寿命	ジッター	書換寿命	保存寿命	ジッター	書換寿命		
C1	2	48	50	◎	◎	◎	x	◎	◎	x	◎	◎	x
C2	3	47	50	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
C3	4	46	50	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
C4	7	43	50	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
C5	10	41	49	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
C6	14	37	49	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
C7	19	32	49	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
C8	30	22	48	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
C9	33	19	48	◎	◎	◎	x	◎	x	x	◎	◎	x

【図 6】

図6

サンプル 番号	組成比 (at%)			内周			外周			内外周 振幅比	総合評価
	Bi	Ge	Te	ジッター	書き換え寿命	保存寿命	ジッター	書き換え寿命	保存寿命		
D1	3	48	49	◎	◎	◎	×	◎	○	◎	×
D2	4	47	49	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	○
D3	5	46	49	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
D4	8	44	48	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
D5	10	42	48	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
D6	16	37	47	◎	◎	◎	○	◎	○	◎	○
D7	19	35	46	◎	◎	◎	×	◎	×	◎	×
D8	23	31	46	○	○	○	×	○	×	○	×
D9	28	27	45	○	○	○	×	○	×	○	×

【図 7】

図 7

サンプル 番号	組成比 (at%)			内周				外周				内外周 振幅比	総合評価
	Bi	Ge	Te	ジッター	書換寿命	保存寿命	ジッター	書換寿命	保存寿命	ジッター	書換寿命		
E1	2	49	49	◎	◎	◎	×	◎	○	×	◎	×	×
E2	3	48	49	◎	◎	◎	×	◎	○	×	◎	×	×
E3	8	45	47	◎	◎	◎	×	◎	○	×	◎	×	×
E4	11	43	46	◎	◎	◎	×	◎	○	×	◎	×	×
E5	13	41	46	◎	◎	◎	×	◎	×	×	◎	×	×
E6	16	39	45	◎	◎	◎	×	○	×	×	◎	×	×
E7	20	37	43	◎	◎	◎	×	○	×	×	◎	×	×
E8	24	34	42	◎	◎	◎	×	○	×	×	◎	×	×
E9	27	32	41	○	○	○	×	○	×	×	○	×	×

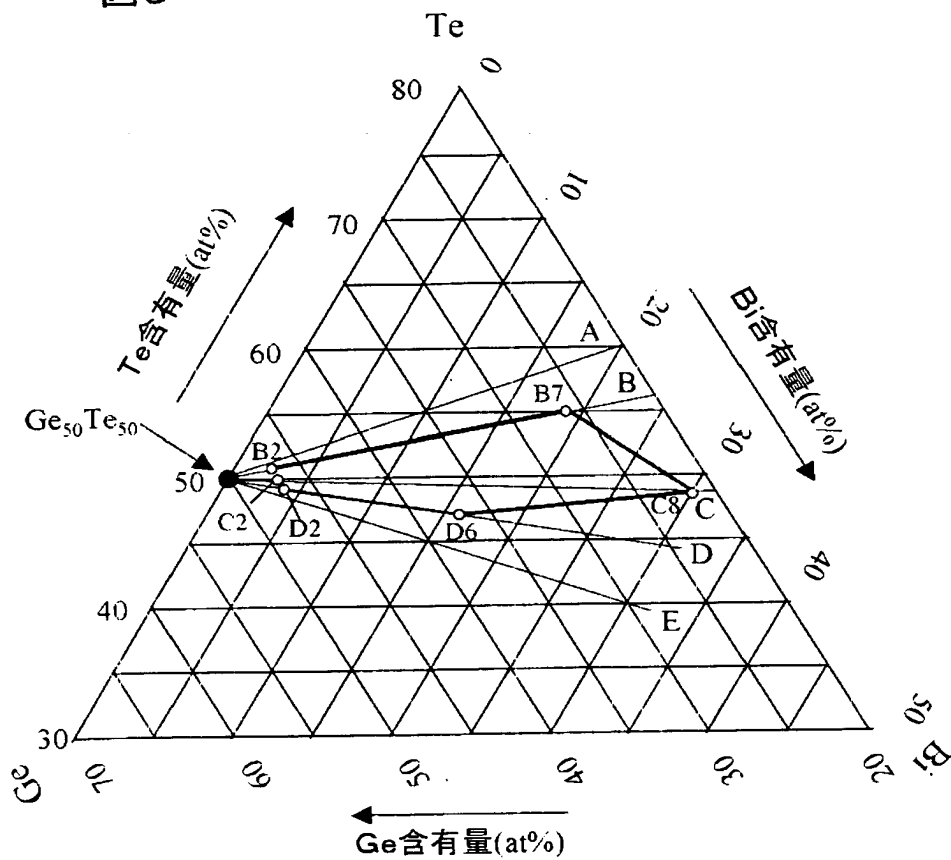
【図 8】

図 8

	A	B	C	D	E
1	x	x	x	x	x
2	x	○	○	○	x
3	x	◎	◎	◎	x
4	x	◎	◎	◎	x
5	x	◎	◎	◎	x
6	x	○	○	○	x
7	x	○	○	x	x
8	x	x	○	x	x
9	x	x	x	x	x

【図 9】

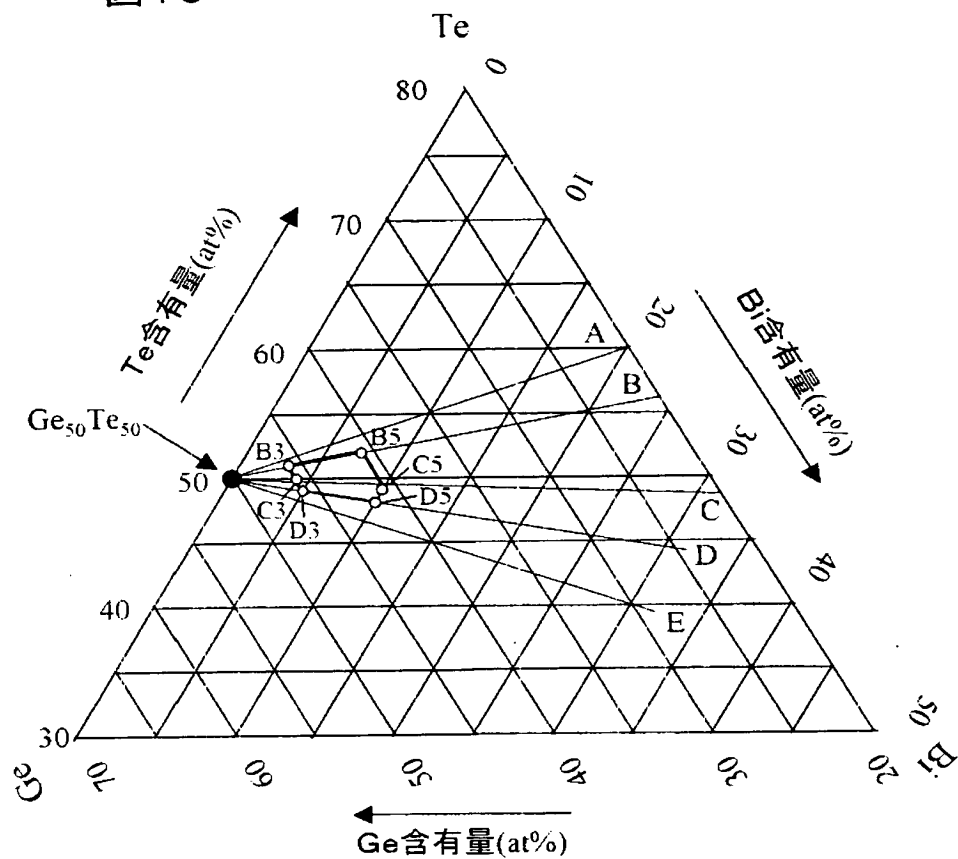
図 9





【図 10】

図10



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 内周部に情報を記録する際にも再結晶化が発生せず、多数回書換え時においても再生信号劣化の少なく外周部においてもアモルファスの消え残りが少ない、CAV方式の相変化光ディスクを得る。

【解決手段】 基板と、レーザービーム入射側から、第1保護層、第1界面層、記録層、第2界面層、第2保護層、吸収率制御層、熱拡散層が設けられ、記録層材料の組成が三角組成図上の組成点B3 (Bi<sub>3</sub>, Ge<sub>46</sub>, Te<sub>51</sub>)、C3 (Bi<sub>4</sub>, Ge<sub>46</sub>, Te<sub>50</sub>)、D3 (Bi<sub>5</sub>, Ge<sub>46</sub>, Te<sub>49</sub>)、D5 (Bi<sub>10</sub>, Ge<sub>42</sub>, Te<sub>48</sub>)、C5 (Bi<sub>10</sub>, Ge<sub>41</sub>, Te<sub>49</sub>)、B5 (Bi<sub>7</sub>, Ge<sub>41</sub>, Te<sub>52</sub>)で囲まれた範囲であることを特徴とした情報記録媒体。

【選択図】 図10

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 6 3 5 7 0
受付番号	5 0 2 0 1 3 5 0 4 6 2
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0 0 9 7
作成日	平成 1 4 年 9 月 1 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年 9月10日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 6 3 5 7 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 1 0 8 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

新規登録

住 所  
氏 名

東京都千代田区神田駿河台 4 丁目 6 番地  
株式会社日立製作所

特願 2 0 0 2 - 2 6 3 5 7 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 1 0 ]

1. 変更年月日      1 9 9 0 年    8 月 2 9 日  
  [変更理由]      新規登録  
                  住 所      大阪府茨木市丑寅 1 丁目 1 番 8 8 号  
                  氏 名      日立マクセル株式会社
  
2. 変更年月日      2 0 0 2 年    6 月 1 0 日  
  [変更理由]      住所変更  
                  住 所      大阪府茨木市丑寅 1 丁目 1 番 8 8 号  
                  氏 名      日立マクセル株式会社